

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-192196

(43)Date of publication of application : 22.08.1991

(51)Int.Cl.

C10M159/12  
 //(C10M159/12  
 C10M125:10  
 C10M125:22  
 C10M137:10  
 C10M127:02  
 C10M159:08 )  
 C10N 10:12  
 C10N 30:06  
 C10N 30:10  
 C10N 40:04  
 C10N 40:25

(21)Application number : 02-140110

(71)Applicant : LUBRIZOL CORP

(22)Date of filing : 31.05.1990

(72)Inventor : SCHROECK CALVIN WILLIAM  
 RIPPLE DAVID E

(30)Priority

Priority number : 80 117891  
 80 117892

Priority date : 01.02.1980  
 01.02.1980

Priority country : US  
 US

## (54) PREPARATION OF LUBRICANT ADDITIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the reduction in fuel consumption of an internal combustion by reacting a reaction product of an acid containing a specific phosphorus, an water-soluble hexavalent molybdenum oxide compound and H<sub>2</sub>S with an olefinic unsaturated compound.

CONSTITUTION: 0.5-4 moles phosphorus-containing acid of formula I (X, X' are each O, S; n is 0, 1; R is a not more than 30C hydrocarbon group), 1 mole Mo of a water-soluble hexavalent oxide compound showing acidity in an aqueous solution (MoO<sub>3</sub>) and 0.5 mole or more H<sub>2</sub>S are reacted in the presence of a polar solvent (e.g. water) at 0-150° C to obtain a reaction product. Then, this reaction product is reacted with an olefinic unsaturated compound reactive with active sulfur of formula II (R<sub>1</sub>-4 are each H, an organic group) at 110-150° C.





特開平3-192196(2)

(7) 6価モリブデン酸化合物(4)は、三酸化モリブデン化合物又は1又は2以上のこれらの化合物の混合物から得られる酸性な水溶性の6価モリブデン化合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(8) 三酸化モリブデン化合物は三酸化モリブデン、三酸化モリブデン水和物、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸アルカリ金属、又はモリブデン酸ヘテロポリ酸塩である特許請求の範囲第7項記載の方法。

(9) 6価モリブデン酸化合物(4)は、三酸化モリブデン化合物又は1又は2以上のこれらの化合物の混合物から得られる酸性な水溶性の6価モリブデン化合物である特許請求の範囲第4項記載の方法。

(10) 三酸化モリブデン化合物は三酸化モリブデン、三酸化モリブデン水和物、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸アルカリ金属、又はモリブデン酸ヘテロポリ酸塩である特許請求の範囲第9項記載の方法。

(17) (4)は水である特許請求の範囲第4項記載の方法。

(18) (4)は水である特許請求の範囲第6項記載の方法。

(19) (4)は水である特許請求の範囲第8項記載の方法。

(20) (4)は水である特許請求の範囲第10項記載の方法。

(21) (4)は水である特許請求の範囲第12項記載の方法。

(22) (4)は水である特許請求の範囲第15項記載の方法。

(23) オレフィンが約8個ないし約36個の炭素原子を含んでいる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(24) オレフィンが少なくとも一つのモノオレフィン系又はジオレフィン系化合物、1又は2以上の不飽和カルボン酸から誘導された少なくとも一つの脂肪酸エステル、又はこれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(11) 6価モリブデン酸化合物(4)は、三酸化モリブデン化合物又は1又は2以上のこれらの化合物の混合物から得られる酸性な水溶性の6価モリブデン化合物である特許請求の範囲第6項記載の方法。

(12) 三酸化モリブデン化合物は三酸化モリブデン、三酸化モリブデン水和物、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸アルカリ金属、又はモリブデン酸ヘテロポリ酸塩である特許請求の範囲第11項記載の方法。

(13) モリブデン酸ヘテロポリ酸塩はリンモリブデン酸塩である特許請求の範囲第8項記載の方法。

(14) モリブデン酸ヘテロポリ酸塩はリンモリブデン酸塩である特許請求の範囲第10項記載の方法。

(15) モリブデン酸ヘテロポリ酸塩はリンモリブデン酸塩である特許請求の範囲第12項記載の方法。

(16) (4)は水である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(25) 不飽和カルボン酸が約16個ないし約20個の炭素原子を含んでいる特許請求の範囲第24項記載の方法。

(26) オレフィンが炭素数約8ないし約20の $\alpha$ -オレフィンである特許請求の範囲第25項記載の方法。

(27) 脂肪酸エステルは脂肪酸である特許請求の範囲第25項記載の方法。

(28) 脂肪酸はラード油、落花生油、綿実油、大豆油、又はとうもろこし油である特許請求の範囲第27項記載の方法。

(29) 脂肪酸は大豆油である特許請求の範囲第27項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

この発明は、イオウ、リン及びモリブデンを含む潤滑剤用添加剤の製造方法に関し、特に、この発明は、イオウの活性を抑えた、イオウ、リン及びモリブデンを含む添加剤の製造方法に関する。リンを含む酸の、イオウを含むモリブデン塩及びその製造方法は米国特許第3223625号、第

## 特開平3-192196(3)

3256184号、第3400140号、第3494866号、第3840463号、及び第4156099号に記載されている。

この発明の主な目的は、リンを含む酸から製造される、イオウ、リン及びモリブデンを含む潤滑剤用添加剤その製造方法を提供することである。

別の目的は、リンを含む酸からつくられ、活性イオウを減少させた、イオウ、リン及びモリブデンを含む新規組成物を提供することである。

またもう一つの目的は、リンを含む酸からつくられた、潤滑剤中で摩擦を減少させる性質を有する、イオウ、リン及びモリブデンを含む新規組成物を提供することである。

さらに、この発明の目的は、これらの新規なイオウ、リン及びモリブデンを含む組成物を含んだ新規な潤滑剤を提供することである。

さらにもう一つの目的は、これらの摩擦を減少させる、イオウ、リン及びモリブデンを含む新規組成物を含んだ潤滑剤組成物を提供することである。

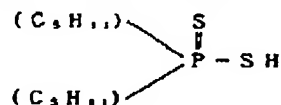
さらに、この発明の目的は、これらの新規な、

(c) 硫化水素。

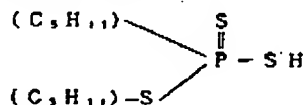
(d) 極性溶媒。

この発明の組成物をつくる、典型的なリンを含んだ酸(a)は知られている。好ましいリン及びイオウを含む酸の実施例は次のようなものである。

1. ジヒドロカルビルホスフィノジチオ酸。例えば次式で示されるアミルホスフィノジチオ酸。



2. S-ヒドロカルビル水素ヒドロカルビルホスホトリチオエート。例えば次式で示されるS-アミル水素アミルホスホトリチオエート。

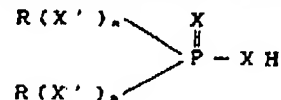


3. O-ヒドロカルビル水素ヒドロカルビルホスホトリチオエート。例えば次式で示されるO-アミル水素アミルホスホトリチオエート。

摩擦を減少させる、イオウ、リン及びモリブデンを含む組成物で内燃機関を潤滑することによって、その燃料消費を減少させる新規な方法を提供することである。

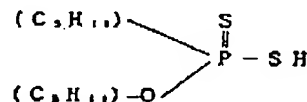
これらの及びその他のこの発明の目的は、活性イオウと反応することができるオレフィン系不飽和化合物を、下記(a)、(b)及び(c)を(c)の存在下で反応させて得られる組成物と反応させることから成る、組成物の製造方法を提供することによって達成される。

(a) 次の式で示されるリンを含んだ酸。

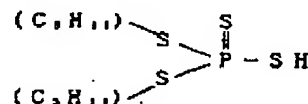


ただし、X及びX'は互いに独立で、酸素又はイオウであり、nはそれぞれ0又は1であり、それぞれのRは互いに独立で、同一の又は異なる炭化水素系基である。

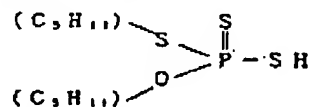
(b) 少なくとも1つの6価モリブデンの硫化化合物。



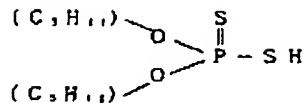
4. S,S-ジヒドロカルビル水素ホスホロテトラチオエート。例えば次式で示されるジアミル水素ホスホロテトラチオエート。



5. O,S-ジヒドロカルビル水素ホスホロトリチオエート。例えば次式で示されるO,S-ジアミル水素ホスホロトリチオエート。



6. O,O-ジヒドロカルビル水素ホスホロジチオエート。例えば次式で示されるO,O-ジアミル水素ホスホロジチオエート。



( $(\text{RO})_2\text{P}=\text{S}\text{--SH}$ ) の式で示される好ましい酸は、五硫化リン ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ) をアルコール又はフェノールと反応させることによって容易に得ることができる。この反応は、約 20 °C ないし約 200 °C の温度下で 4 モルのアルコール又はフェノールと 1 モルの五硫化リンとを混合する過程を含んでいる。この反応で硫化合物が遊離してくる。これらの酸の、酸素を含んだ類似体は、ジチオ酸を水又は水蒸気と処理することによって簡単に得られ、この処理によって 1 方の、又は両方のイオウ原子が酸素原子と入れ替わる。

このように、前に述べたとおり、好ましいリンを含んだ酸とは、リン及びイオウを含んだ酸である。これらの好ましい酸は、さらに好ましくは上記の式において少なくとも一方の X がイオウ、より好ましくは両方の X がイオウであり、少なくとも

まれるエチレン系不飽和結合 ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) が 1 個以下である基を定義することを意図している。芳香族環（例えばベンゼン）中のいわゆる二重結合は「実質的に飽和した」という言葉に関しては、不飽和に寄与しているとは考えない。通常、前述のように、実質的に飽和した 1 個の基に含まれるエチレン系不飽和は平均で 1 以下である。実質的に飽和した基のすべての炭素間結合が飽和結合（芳香族環は例外として）である、すなわち、該基がアモチレン系及びエチレン系の不飽和結合を含まないことが好ましい。

一般に、炭化水素基は約 30 個以下の炭素原子を含むが、好ましい範囲は 1 個ないし約 20 個である。炭化水素系基は、反応および該組成物を事実上容さえない、非反応的又は実質的に非反応的な極性のある、又は非炭化水素の、置換基を含んでいてもよく、このことは当業者に理解されるであろう。代表的な非炭化水素の、又は極性のある置換基は、塩素、フッ素、臭素及びヨウ素のようなハロゲン置換基、ニトロ基、ブトキシ基及びヘ

#### 特開平3-192196(4)

も一方の X' が酸素又はイオウ、より好ましくは両方の X' が酸素であり、n が 1 である。これらの酸の混合物をこの発明に使用しても良い。この明細書において使用される「炭化水素系基」という言葉は、炭化水素の炭素原子から水素が 1 つとれることによって、炭化水素から誘導される、実質的に飽和した 1 個の基を指すために使用される。この炭素原子はその分子の残りの部分と直接に結合している。これらの炭化水素系基は、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、混成脂肪族-脂環式炭化水素、混成脂肪族-芳香族炭化水素、及び混成脂環式-芳香族炭化水素から誘導される。それ故に、これらの炭化水素系基は、脂肪族系基、脂環式系基等と呼ぶことができる。これらの基が誘導される炭化水素は、非反応的な、又は実質的に非反応的な極性のある、又は非炭化水素の置換基を含んでいてもよい。

この明細書において、「実質的に飽和した」という言葉は、アセチレン系不飽和 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) を含まず、炭素原子間の 10 個の共有結合中に含

キシロキシル基のような低級アルコキシル基、ベンチルチオ基やヘプチルチオ基のような低級アル

キルチオ基、水酸基、メルカプト基、 $\text{C}=\text{O}-\text{ヒド}$

ロカルビル、例えば  $-\text{C}=\text{O}-$  低級アルキル、ヒドロ

カルビル  $-\text{O}-\text{C}=\text{O}-$  炭化水素、及びその他の類似物を包含する。一般的な規則として、そして特にこの発明の組成物が潤滑剤の添加物として使用される場合には、炭化水素系基における置換の程度及び置換基の性質は、その基の炭化水素としての性質を損うものであってはならない。このように、この要件からすると、このような基は普通は基当りに含む置換基が 4 つ以下であり、そして通常該基中の炭素原子 10 個当りに含まれる置換基は 1 つ以下である。この炭化水素系基が純粋なヒドロカルビル（すなわち、炭素原子及び水素原子のみを含む炭化水素基）であることが好ましい。

低級アルキルのように、基を変わす際にここで

特開平3-192196(6)

使用される「低級」という言葉は7個以下の炭素原子を含む基を示すことを意図する。

この発明の望ましい組成物には、それぞれのRがヒドロカルビル、特に、互いに独立で、炭素数約30以下の、さらに好ましくは炭素数3ないし約20のアルキル、アリール、アルカリアル及びアリールアルキルである、リンを含む酸からつくられた組成物が含まれる。好ましいRはアルキル及びアルカリアルであり、さらに好ましくはアルキルである。

この発明にとって有用な6価のモリブデン酸化合物(Ⅱ)は、水溶液中で酸性を示す水溶性の6価モリブデン酸化合物である。6価モリブデン酸化合物の水溶液中の化学は当業者に良く知られており、さらに議論を必要としないであろう。

酸性の水溶性の6価モリブデン化合物は、三酸化モリブデンを含む化合物又は2又はそれ以上のこれらの化合物の混合物から得られる。

これらの三酸化モリブデンを含む化合物には、三酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) や三酸化モリブデンか

らつくられる化合物が含まれる。三酸化モリブデンを含む化合物には、 $\text{MoO}_3$ 、三酸化モリブデン水和物、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸アルカリ金属（例えばナトリウム又はカリウム）、及びモリブデン酸ヘテロポリ酸塩（例えばリンモリブデン酸）が含まれる。

好ましい、酸性な水溶液の6価モリブデン酸化合物は三酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸ヘテロポリ酸塩、特にリンモリブデン酸塩、モリブデン酸アルカリ金属又はモリブデン酸アンモニウムを例えば塩酸や酢酸や硫酸等で酸性化して得られたもの、並びに  $\text{MoO}_3$  又はその水和物の溶解度を酸又は塩基を加えることによって増した、 $\text{MoO}_3$  又はその水和物の水溶液中に生成したもの、である。

また、(Ⅱ)として有用なものとして、 $\text{MoOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{MoO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5$ 、及び  $\text{MoOF}_6$ 等の6価モリブデンのオキシハライド及びこれらの混合物があり、これらは水によって加水分解され、酸性な水溶液の6価モリブデン酸化合物となる。

三酸化モリブデン化合物の性質、特にその記述的事項、製法、酸性度及び水溶性に関するさらに詳細な議論はD.R. Killefferと A. Lina. による「モリブデン化合物、その化学と技術」(Molybdenum Compounds, Their Chemistry and Technology) Interscience Publishers, New York, 1952, 第4, 6, 7及び8章並びに P.A. Cottonと G. Wilkinson による「よくわかる高等無機化学教科書」(Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text) 2nd Edition, Interscience Publisher-A division of John Wiley and Sons, New York, London, Sidney, 1966 930-960ページに記載されている。

通常、6価モリブデン化合物(Ⅱ)又はその前駆体は極性溶媒(Ⅲ)に分散又は溶解される。あるいは、(Ⅱ)及び(Ⅲ)又はそれらの前駆体を先ず混合し、次に(Ⅳ)を加えてもよい。ある場合には、(Ⅱ)及び(又は)(Ⅲ)を、好ましくは(Ⅲ)の存在下で、その場で生成することが望ましい。例えば(Ⅱ)については、リンを含む酸の金属塩（例えばアルカリ金属塩）を(Ⅲ)の

存在下で酸性化して(Ⅱ)を生成してもよい。例えば(Ⅱ)についてはモリブデン酸のアルカリ金属塩(Ⅱ)及び(Ⅲ)の存在下で酸性化することにより、三酸化モリブデン含有化合物を、酸性な水溶液の6価モリブデン化合物(Ⅱ)をその場で生成するために使用することができる。

この発明の目的のためには、硫化水素(Ⅳ)との反応前に、好ましくは(Ⅲ)の存在下で、(Ⅱ)及び(Ⅲ)が先ず混合されなければならない。

硫化水素(Ⅳ)は市販のものが利用でき、(Ⅲ)の存在下での(Ⅱ)及び(Ⅲ)の反応混液の液面上又は液面下のどちらかでも反応室内に送り込むことができる。

また、 $\text{H}_2\text{S}$  をその場で生成して使用することもできる。例えば、硫化アルカリ金属（例えば $\text{Na}_2\text{S}$ ）を(Ⅱ)、(Ⅲ)及び(Ⅳ)の存在下で塩酸で酸性化することにより、 $\text{H}_2\text{S}$  を得ることができる。

この発明において有用な極性溶媒(Ⅲ)には、水、及びアルコール、エーテル、ケトン等のような有機極性溶媒並びにこれらの混合物が含まれる。好ましい極性溶媒(Ⅲ)は水及び水と1又は2以上の有

特開平3-192196(6)

極性溶媒との混合物である。好ましい有機極性溶媒は低級アルキルアルコール、エーテル及びケトンである。

極性溶媒に加え、本質的に不活性な液体の溶媒希釈剤の存在下で反応を行わせることができる。この溶媒希釈剤は望ましく反応物質を持続的に接触させること及び反応温度の調整を容易にすることに役立つ。適当な溶媒希釈剤の実例にはベンゼン、トルエン、ナフサ、鉱油、ヘキサン等のような芳香族及び脂肪族炭化水素並びにジクロロベンゼン及び塩化ヘブタン等のような塩化炭化水素が含まれる。

この明細書において、溶媒希釈剤等に関して使用される場合には「本質的に不活性な」という言葉は、溶媒希釈剤等が使用される条件下で化学的又は物理的な変化に対し、組成物、添加物、化合物等の製造、貯蔵、混合及び（又は）機能を実質的に害さない程度に十分に不活性であることを意味するために使用される。例えば、溶剤希釈剤等は、そのうちの少量が、この発明に係る物質の製

造及びこの発明の使用を妨げることなしに僅かだけ反応又は分解してもかまわない。言い換えると、このような反応又は分解は、技術的に識別できるとしても、当業者をしてこの発明の実施を思いとどまらせる程度のものではないということである。ここで使われる「本質的に不活性な」という言葉の意味は、このように当業者にとって容易に理解されるであろう。

この明細書において、「溶媒希釈剤」には、それぞれの反応物質がその中に溶解又は安定に分散することができる溶媒希釈剤が含まれることを意図している。この明細書において「安定に分散することができる」とは、組成物（例えば単一の化合物、2以上の化合物の混合物等）が、その意図された機能を失うことなく、与えられた溶媒希釈剤に分散することができることを意味する。従って、例えばある組成物が油の中での反応によって生成される場合、それぞれの反応物質が、反応を起こして組成物を生成することができる状態で油に懸濁されることができる、ということによって十分で

ある。このように、「溶媒希釈剤」という言葉は当業者に理解され従来通りに使われるであろう。

(a)の存在下で反応成分(a)、(b)及び(c)により生成された生成物は潤滑剤用添加剤として使用できるが、(a)を除去することが好ましく、(a)が水である場合には特にそうである。(a)の存在下において(a)、(b)及び(c)の反応によって生成された組成物は、ときどき副産物及び（又は）過剰の溶媒希釈剤を伴い、商品価値を減少させることがある。それに応じて、極性溶媒(a)、望ましくない副産物及び（又は）過剰の望ましくない溶媒希釈剤は、この分野における公知技術、例えばろ過、蒸留（例えばストリップング）等によって、さらに望ましい生成物を得るためにこの発明の組成物から分離することができる。あるいは、例えば、溶媒希釈剤がこの発明の潤滑剤組成物の使用にとって適当な油である場合には、生成物を溶媒希釈剤中に残し、以下に記載される潤滑剤組成物を構成するために使用してもかまわない。

(a)の存在下での(a)、(b)及び(c)の反応により生成

される組成物の商品価値を減少させる場合があるもう一つの問題は、これらの組成物に含まれる非常に活性なイオンである。この非常に活性なイオンは一般的に腐食性又は活性イオンと呼ばれている。この活性イオンは非常に反応性が高く、銅や銀等のような金属に対して腐食性がある。それ故に、組成物中の活性イオンを減少させることは、金属に対する組成物の腐食性を下げることになる。活性イオンは当業者によく知られており、これ以上の議論を要しないであろう。

(a)の存在下での(a)、(b)及び(c)の反応により生成する組成物中に含まれる活性イオンは、これらの組成物を、活性イオンと反応することができる！又は2以上のオレフィン系の不飽和化合物と反応させることによって減少させることができる。

(a)の存在下での(a)、(b)及び(c)の反応により生成する組成物中に含まれる活性イオンと反応するオレフィン系の不飽和化合物は、天然に種々のものが存在する。それらは、非芳香族系の二重結合と定義されるオレフィン系の二重結合、すなわち脂

特開平3-192196(7)

脂肪族系の2つの炭素原子どうしを結びつける二重結合を少なくとも一つ含んでいる。その最も広い意味において、オレフィンとは  $R_1R_2C=CR_3R_4$  の形で定義される。ここで  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は水素又は有機基である。一般的に上式における水素以外の  $R$  は次に示す群から選ばれることによって満足できる。

$-C(R^5)_3$ 、 $-COOR^5$ 、 $-CON(R^5)_2$ 、 $-COON(R^5)$ 、  
 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-C \begin{smallmatrix} \text{NR}^5 \\ | \end{smallmatrix}$ 、 $R^5$ 、 $-X$ 、 $-YR^5$ 、 $-Ar$

ただし、それぞれの  $R^5$  は互いに独立で水素、アルキル、アルケニル、アリール、置換アルキル、置換アルケニル又は置換アリールであり、またどの二つの  $R^5$  も炭素数12以下の環を形成するアルキレン又は置換アルキレンとなることができる。

$M$  は1当量の金属陽イオン（好ましくは、例えばナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウムのような第I族又は第II族の金属陽イオン）である。

$X$  はハロゲン（例えば塩素、臭素、ヨウ素）で

ホニル、スルフィニル、スルホン酸塩、ニトロ基、リン酸塩、亜リン酸塩、メルカプトアルカリ金属等が含まれる。

オレフィン系不飽和化合物はそれぞれの  $R$  が水素でない場合には、通常、互いに独立にアルキル、アルケニル又はアリール、又は（これらほど多用されないが）それらの置換基である。モノオレフィン系及びジオレフィン系化合物が好ましく、特に前者が好ましく、さらに  $\alpha$ -オレフィンつまり  $R^1$  と  $R^2$  が水素であり、 $R^3$  と  $R^4$  がアルキル又はアリール、特にアルキル（すなわちオレフィンが脂肪族である場合）である化合物が好ましい。炭素数が約8個ないし約36個、特に約8個ないし約20個のオレフィン系化合物が特に望ましい。

炭素数が約8個ないし約36個の脂肪族  $\alpha$ -オレフィンは通常不飽和と二重結合を有する炭素原子では枝分れしない。すなわち、その化合物は  $CH_2=CH-$  で示される部分を含んでいる。またこれらの化合物はさらに通常3位の炭素原子でも枝分れしない。すなわち、好ましいオレフィンは

ある。

$Y$  は酸素又は二価のイオウである。

$Ar$  は炭素数12以下のアリールもしくは置換アリール基である。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  のどの二つもまた、共にアルキレン又は置換アルキレン基を形成することができ、すなわち、そのオレフィン系化合物は脂環式化合物となることができる。

上述の置換した部分の置換基の性質はこの発明において重要なものではなく、潤滑環境に適合し、意図する反応条件下で何ら害となることがない限り、どのような置換基でもかまわない。そうであるから、あまりに不安定で、採用される反応条件下において分解されて害を与えるような置換化合物を意図してはいない。しかしながら、カルボニル基やアルデヒド基等のような置換基は望ましく酸化される。適当な置換基を選択することは当業者にとって容易なことであり、又はきまりきった試験によって確立される。このような置換基の典型的な例には水酸基、アミジン、アミノ基、スル

$CH_2=CHCH_2-$  で示される部分を含む。好ましいオレフィンは約8個ないし約20個の炭素原子を含む。このようなオレフィンの混合物は市販されており、この発明に使用するのに適している。

また、1又は2以上の不飽和カルボン酸から誘導された脂肪酸エステルは、オレフィン系の不飽和化合物として特に有用である。

ここで使用される「脂肪酸」という言葉は、天然の植物又は動物の脂肪又は油を加水分解することによって得ることができる酸を意味する。これらは通常炭素数が約16個ないし約20個であり、オレイン酸、リノール酸等が含まれる。

有用な脂肪酸エステルはまず第一に脂肪族アルコールのエステルであり、これにはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の1価アルコールのエステル及びエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン等の多価アルコールのエステルも含まれる。特に好ましいものは主に不飽和脂肪酸



## 特開平3-192196 (8)

から誘導される脂肪油、すなわち、天然に存する、高級カルボン酸、特にリノール酸とオレイン酸のトリグリセリドである。このような脂肪油にはラード油、落花生油、綿実油、大豆油及びとうもろこし油等の天然に存する動植物脂肪油が含まれる。

脂肪油の組成及び性質は当業者においてよく知られており、またさらに詳しくは M.P. Doss による「脂肪、脂肪油、ろう、脂肪酸及びその塩の主要な性質」(Properties of the Principal FATS, Fatty Oils, Waxes, Fatty Acids and Their Salts) The Texas Company, 1952 に記載されている。

(d)の存在下での(c)との反応の前に(a)と(b)の反応混合物がまず最初に準備されなければならない。(a)と(b)の反応混合物をつくる時に(d)が存在していることが好ましく、特に(a)との接触前に(b)を(d)に分散又は溶解することが好ましい。この反応混合物は約0℃ないし約150℃の温度下で便利につくることができ、好ましくは約25℃ないし約100℃の温度下でつくられる。

「酸価」とは、1グラムの試料を水溶液中でそのpHを約4.0まで上げるのに必要な KOH のミリグラム数である、と定義される。pHが約4.0になったことは、ブロムフェノールブルーのようなpH3.0ないし4.5で変色する指示薬、又はpHメーターのような電気的装置によって確認することができる。

この発明において、反応物質(a)と(b)の比率は、(b)中のモリブデン1モル(例えば  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{MoO}_4$  1モルには1モルのモリブデンが含まれており、パラモリブデン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1モルには7モルのモリブデンが含まれている。)に対し、(a)が約0.5モルないし約4モルである。硫化水素の比率は、(a)及び(b)の反応混合物中のモリブデン1モルに対し、少なくとも約0.5モルであることが望ましい。

従って、(a):(b):(c)の比率の範囲は、約0.5モルないし約4.0モルの(a):(b)中のモリブデン1モル:少なくとも0.5モルの  $\text{H}_2\text{S}$ 、となる。反応を確実に完了させるために過剰の硫化水素(すなわち(a):(b):(c)の比率が1:1:>1.5)を用いて

(d)の存在下での(a)、(b)及び(c)の反応は都合よく約0℃ないし約150℃の温度下で行なわれる。その反応を通じて温度を一定に保つことは必要ではないが好ましい。反応温度を約50℃ないし約100℃の範囲内に調整することが特に好ましい。

(d)の存在下での(a)、(b)及び(c)の反応により生成した組成物と、活性イオウと反応することができ、オレフィン系不飽和化合物との反応は約100℃ないし約150℃、好ましくは約110℃ないし約140℃の温度下で都合よく行われる。

この反応に要する時間は、反応物質の性質や量、反応装置、溶媒希釈剤、混合の程度等の種々の要素により左右される。

この発明の目的においては、リンを含む酸(a)の分子量は、その当量重量に等しく、そしてそれ故に、1モルの(a)はその当量重量に等しく、また当量重量は次の式の酸価にそれぞれの値を代入することによって決定される。

$$\text{当量重量} = \frac{56,100 \text{ ミリグラムの KOH / 当量}}{\text{酸価 (KOH のミリグラム数 / グラム)}}$$

もかまわないが、1:1:1.5の比率が最適である。1:1:4又はそれ以上の比率を用いてもよいが、反応の完了を確実にするためには、1:1:2の比率で十分である。過剰の硫化水素は、窒素等の不活性な気体を反応混合物に吹きつけることによって除去することができる。

この発明において有用なオレフィン系不飽和化合物の好ましい量は、(d)の存在下での(a)、(b)及び(c)の反応により生成された組成物中に存在するすべての活性イオウと反応するのに必要な最少量である。

(b)中のモリブデン1モルに対し1.5モルの硫化水素(c)が用いられた場合には、(d)の存在下での(a)、(b)及び(c)の反応において0.5モルの活性イオウが生成すると信じられている。また、1モルのオレフィン系二重結合は2モルの活性イオウと反応することができる。

従って、1モルのオレフィン系二重結合は生成した活性イオウ2モルと反応するという化学量論的關係に基づいて、オレフィン系不飽和化合物の必

特開平3-192196(9)

要最少量を決定することができる。この比率により、反応を化学量論的に設定することはできるが、状況に応じ、オレフィン系不飽和化合物の量をこの比率よりも多くしたり少なくしたりすることができる。例えば、反応速度を高め、活性イオウとの反応を確実に完了させるために、通常、多量（化学量論的に過剰）のオレフィン系不飽和化合物が使用されるであろう。

極性溶媒(4)は本質的に促進剤又は接触剤である。従って、極性溶媒(4)の最少量は、(a)、(b)及び(c)の反応を進行させるのに必要な量（すなわち、(4)の存在下で硫化水素が(a)及び(b)と反応する量）である。一般的に、三酸化モリブデン含有化合物又はモリブデンオキシハライド化合物を分散又は好ましくは溶解するために、前述のように十分量の(4)が使用される。通常、重量比で上述のモリブデン化合物1重量部に対して極性溶媒(4)は約1ないし約4重量部使用される。実際これより過剰の(4)が使用されることは珍らしくないが、それによって益するところはない。

操作をくり返した。得られた酸の酸価は137であった。

#### 実施例3

実施例1で生成した0,0-ジヒドロカルビン<sup>16</sup>（炭素数12ないし14）ホスホロジチオ酸584部（1モル）とトルエン500部の混合物を、透明な溶液になるまで加熱してつくった40部（1モル）の水酸化ナトリウム、190部の水及び144部（1モル）の三酸化モリブデンの室温（26℃）の溶液に加えた。次に100部（1当量）の濃塩酸を反応混合物に加えた。反応混合物は40℃で2時間加熱した。

90部（2.6モル）の硫化水素を反応混合物の液面に3時間吹きつけて加えた。硫化水素を加えている間に反応混合物の温度は90℃に上がった。

次に過剰の硫化水素を除くために反応混合物に窒素を吹きつけ、94℃で真空下でストリップし、0,0-ジヒドロカルビン（炭素数12ないし14）ホスホロジチオ酸からつくられた所望のイオウ、リン及びモリブデン含有組成物を得るために反応

次にこの発明の実施例を示す。他に明示なき限り、すべての「部」は重量部であり、すべての百分率は重量部より導かれたものである。

#### 実施例1

市販の、炭素数12ないし14のアルコール7335部（36.68モル）に2035部（9.17モル）の $P_2S_5$ を窒素下で80℃で加え、反応混合物をつくった。 $P_2S_5$ は2時間かけて加えられ、この間に反応熱により温度は95℃に上がった。生成してくる硫化水素は継続的に除去し、苛性ソーダ溶液で捕えた。反応混合物を窒素下で撹拌しながら2時間空冷した。反応混合物を、望ましい0,0-ジヒドロカルビン（炭素数12ないし14）ホスホロジチオ酸を得るためにろ過し、得られた酸の酸価は96であった。

#### 実施例2

望ましい0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸を得るために、炭素数12ないし14のアルコールを等モルの2-エチルヘキシルアルコールに置き換えたことを除いて実施例1と同じ

混合物をろ過した。

#### 実施例4

実施例2でつくった0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸3275部（8モル）を、2000部の水に対する1152部（8.0モル）の三酸化モリブデンの室温の懸濁液に加えて反応混合物をつくった。反応混合物を80℃まで加熱し、533部の硫化水素を6.5時間にわたってその液面に吹きつけ、加えた。この間反応混合物を80ないし90℃に保った。反応混合物に窒素を吹きつけ、真空下で95ないし100℃でストリップして過剰の硫化水素を除き、0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸からつくられた、所望のイオウ、リン及びモリブデンを含む組成物を得た。

#### 実施例5

三酸化モリブデン360部（2.5モル）、85%リン酸24部及び水2000部を加熱沸とうして3時間反応させ、次にこれをろ紙でろ過し、さらに残渣を150部の水で洗って、リンモリブデ

特開平3-192196 (10)

ン酸水溶液をつくった。得られた溶液の体積を減少させ、19.37%のモリブデンを含む水溶液921部を得た。

#### 実施例6

実施例2でつくった0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸1228部(3モル)に、実施例5でつくったリンモリブデン酸1475部(9.0モル)を室温で1時間にわたって1滴ずつ加えた。その反応混合物を55℃に3.5時間保った。次に、反応混合物を加熱還流しながら硫化水素を液面下から吹き込んだ。硫化水素は3時間にわたって吹き込み、その間反応混合物を90ないし95℃に保った。合計242部の硫化水素が反応混合物に加えられた。次に反応混合物に窒素を吹きつけ過剰の硫化水素を除去した。1000部のトルエンを反応混合物に加え、共沸蒸留により水を除去した。次に反応混合物をろ過し、真空下で95℃でストリップし、0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸からつくられた、所望のイオウ、リン及びモリブデンを含む組成物を得

む組成物を得た。

#### 実施例8

1152部(8モル)の三酸化モリブデン、77部(0.67モル)の85%リン酸、3000部の水及び実施例2でつくった3275部(8モル)の0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸の混合物を85℃まで加熱した。この反応混合物に533部の硫化水素を液面下から6.5時間にわたり加えた。硫化水素を加える間、反応混合物を80ないし90℃に保った。反応混合物に窒素を吹きつけ、真空下で95ないし100℃でストリップして過剰の硫化水素を除去し、0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸からつくられたイオウ、リン及びモリブデンを含む、所望の組成物を得た。

#### 実施例9

実施例4でつくった、イオウ、リン及びモリブデンを含む組成物4557部及び炭素数15ないし18の市販の $\alpha$ -オレフィンの混合物1137部との反応混合物を130℃で3時間加熱した。

た。

#### 実施例7

200部(5モル)の水酸化ナトリウム、1000部の水及び720部(5.0モル)の三酸化モリブデンを加熱して透明な溶液とし、さらに39部(0.25モル)の85%リン酸を加えてつくった室温の溶液に、実施例2でつくった0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸2050部(5.0モル)と2500部のトルエンの混合物を加えた。加え終わってから500部(5モル)の濃硫酸を反応混合物に加え、40℃で2時間加熱した。318部(9.35モル)の硫化水素を反応混合物に液面下から10時間にわたって加えた。硫化水素を加えている間に反応混合物の温度は上がり還流した。反応混合物に窒素を吹きつけ、真空下で90℃でストリップして過剰の硫化水素を除去した。2000部のトルエンを反応混合物に加え、これをろ過し、ストリップして、0,0-ジ-2-エチルヘキシルホスホロジチオ酸からつくられた、所望のイオウ、リン及びモリブデンを含

反応混合物をろ過し、所望生成物を得た。

#### 実施例10

炭素数15ないし18の $\alpha$ -オレフィンに代えて、1139部の市販の大豆油及び681部の市販の炭素数15ないし18の $\alpha$ -オレフィンの混合物を用いたことを除いて、実施例9と全く同じ操作をくり返した。

#### 実施例11

イオウ、リン及びモリブデンを含む組成物に代えて、同重量の実施例6で得たモリブデンを含む組成物を用いたことを除いて、実施例10と全く同じ操作をくり返した。

#### 実施例12

実施例8で得たイオウ、リン及びモリブデンを含む組成物446部、市販の大豆油73部及び炭素数15ないし18の $\alpha$ -オレフィン混合物34部との反応混合物を125ないし135℃で6時間加熱した。反応混合物を2500部のトルエンで希釈し、ろ過した。ろ液をストリップして所望の生成物を得た。

特開平3-192196(11)

前に述べたように、この発明の組成物はまた潤滑剤の添加剤として有用であり、これらは潤滑剤の中で主に酸化防止剤、耐摩耗及び（又は）極圧剤及び摩擦減少剤として働く。これらは、潤滑剤として通わしい粘度を持つ油をその基礎とする種々の潤滑剤に使用することができ、これらの潤滑剤には天然及び合成潤滑剤及びこれらの混合物が含まれる。これらの潤滑剤には、自動車及びトラックエンジン、2サイクルエンジン、航空機用ピストンエンジン、船舶用及び機関車用ディーゼルエンジン等を含む火花点火式及び圧縮点火式の内燃機関のクランクケース潤滑油が含まれる。それらはまた、ガスエンジン、定置動力エンジン及びタービン等にも使われる。自動トランスミッション液体、トランスアクスル潤滑剤、ギア潤滑剤、金属加工潤滑剤、水圧液体及び他の潤滑油やグリス組成物もこの発明の組成物を加えることによってその品質が向上する。

天然油には、動物油や植物油（例えばヒマシ油やラード油）も、石油から得た液体の油及びペラ

フィン系、ナフテン系またはこれらの混合系の溶媒処理済又は酸処理済の鉱油潤滑剤も含まれる。石炭や頁岩から誘導された潤滑剤として通わしい粘度を持つ油もまた有用な油である。合成潤滑油には、オレフィンの重合体及び共重合体（例えばポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレン共重合体、塩化ポリブチレン、ポリ（1-ヘキセン）、ポリ（1-オクテン）、ポリ（1-デセン）等及びこれらの混合物）、アルキルベンゼン（例えばドデシルベンゼン、テトラドデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ（2-エチルヘキシル）ベンゼン等）、ポリフェニル（例えばビフェニル、テルフェニル、アルキルポリフェニル等）、アルキルジフェニルエーテル及びアルキル硫黄ジフェニル並びにこれらの誘導体、類似体及び同族体等のような炭化水素油及びハロゲン置換炭化水素油が含まれる。

アルキレンオキシドの重合体及び共重合体及びその末端の水酸基をエステル化又はエーテル化等によって修飾した、これらの誘導体は合成潤滑油

のもう一つの群を形成している。これらは、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの重合によって得られた油、これらのポリオキシアルキレンポリマーのアルキル及びアリールエーテル（例えば平均分子量1000のメチル-ポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量500ないし1000のポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、分子量1000ないし1500のポリプロピレングリコールのジエチルエーテル等）又はこれらの1価又は多価カルボン酸エステル（例えば酢酸エステル、炭素数3ないし8の混合脂肪酸エステル）又はテトラエチレングリコールの炭素数13の飽和酸のジエステル等に代表される。

もう一つの適当な合成潤滑油の群は、ジカルボン酸（例えばフタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸等）と種々のシロール（例えばブチルアルコール、ヘキシル

アルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール等）とのエステルから成っている。これらのエステルの具体例には、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ（2-エチルヘキシル）、アゼライン酸ジイソオクチル、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコールと2モルの2-エチルヘキサン酸を反応させて得た複合エステル等が含まれる。

合成油として有用なエステルにはまた、炭素数5ないし12のモノカルボン酸及び多価アルコール及びネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリドール、トリペンタエリスリトール等の多価アルコールエーテルからつくられるエステルも含

特開平3-192196(12)

まれる。

ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ、又はポリアリーロキシシロキサン油及びケイ酸塩油のような、ケイ素系油も、有用な合成潤滑剤のまた別の群を形成している（例えばケイ酸テトラエチル、ケイ酸テトライソプロピル、ケイ酸テトラ（2-エチルヘキシル）、ケイ酸テトラ（4-メチル-2-エチルヘキシル）、ケイ酸テトラ（*p*-tert-ブチルフェニル）、ヘキサ（4-メチル-2-ペンチル）-ジシロキサン、ポリ（メチル）-シロキサン、ポリ（メチルフェニル）シロキサン等）。他の合成潤滑油には、リンを含む酸の液状エステル（例えば、リン酸トリクレシル、リン酸トリオクチル、デシルホスホン酸のジエチルエステル等）、重合テトラヒドロフラン等が含まれる。

これまでに開示したタイプの非精製、精製及び再精製油（及びこれらの混合物）は、この発明の潤滑剤組成物に用いることができる。非精製油とは、天然又は人工の供給源から、さらに精製処理

することなく直接得られる油である。例えば、レトルト操作により直接得られる頁岩油、蒸留により直接得られる石油、又はエステル化工程から直接得られるエステル等を、それ以上処理することなしに使用する場合、是非精製油である。精製油は、その1又は2以上の性質を改善するために、さらに1又は2以上の精製処理をした点を除いて非精製油に類似している。溶媒抽出、酸又は塩基抽出、ろ過、パーコレーション等のこのような精製技術は当業者に数多く知られている。再精製油は、精製油を得るのと同様な操作により、すでに使用された精製油から得られた。再精製油はまた、再生油又は再処理油としても知られ、消費された添加剤及び油の分解物を取り除く操作によってさらに処理されることがしばしばある。

一般的に、この発明の潤滑剤には、酸化安定性及び（又は）耐摩耗性及び（又は）極圧性及び（又は）摩擦減少性等の性質を改善するのに十分な量の、この発明の組成物が含まれる。通常、この量は潤滑剤の総重量に対し約0.05%ないし約

20%である。好ましくは約0.1%ないし約10%であり、さらに好ましくは約0.1%ないし約5%であり特に約0.5%ないし約2%である。船舶用ディーゼルエンジンの潤滑剤のように、極度に過酷な条件下で使用される潤滑剤では、この発明の反応生成物が約30重量%に達するであろう。

この発明はまた、この発明の組成物と共に他の添加剤を使用することも意図している。このような添加剤には例えば灰生成又は無灰タイプの補助清浄剤及び分散剤、腐食及び酸化防止剤、流動点降下剤、極圧添加剤、色安定剤及び抗発泡剤等が含まれる。

灰生成清浄剤は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の、硫酸、カルボン酸、又はオレフィンポリマー（例えば分子量1000のポリイソブテン）を三塩化リン、七塩化リン、五塩化リン、三塩化リンとイオウ、黄リンとハロゲン化イオウ、又はホスホロチオ酸クロリド等のリン化剤で処理して得られる、炭素とリンが直接結合している結合を少なくとも一つ有するものとして特徴づけられる

有機リン酸等の、脂溶性の中性又は塩基性塩に代表される。このような酸の塩のうち、最もよく使用されるものは、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム及びバリウムの塩である。

「塩基性塩」という言葉は、金属が有機酸基よりも化学量論的に多く存在する金属塩を指すために使用される。塩基性塩を製造するのによく用いられる方法には、酸の鉱油溶液を、金属の酸化物、水酸化物、炭酸化物、炭酸水素化物もしくは硫化物のような、過剰の金属中和剤と共に50℃以上で加熱し、ろ過する、という方法がある。促進剤を中和工程で使用することにより、はるかに過剰の金属が取り込まれることが知られている。促進剤として有用な化合物の例には、フェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、硫化アルキルフェノール、及びフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合生成物等のフェノール類、メタノール、2-プロパノール、オクチルアルコール、セロソルブ、カルビトール、エチレングリ

特開平3-192196(13)

コール、ステアリルアルコール、及びシクロヘキシルアルコール等のアルコール類、並びにアニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェニル-β-ナフテルアミン、及びドデシルアミン等のアミンなどが含まれる。塩基性塩をつくる特に効果的な方法は、酸と過剰の塩基性のアルカリ土類金属中和剤と少なくとも一種のアルコール促進剤とを混合し、例えば60℃ないし200℃の昇温下にこの混合物を炭酸化することから成る。

補助の無灰清浄剤及び分散剤は、その構造によつては、燃焼に伴い、酸化ホウ素や五酸化リンのような不揮発性物質を生成するにもかかわらず「無灰」と呼ばれているが、これらは通常金属を含まず、従つて燃焼の際金属を含む灰は生成しない。この種のものは、この分野において数多く知られているが、どれもがこの発明の潤滑剤中で使用するのに適している。以下はその例である。

(1) 少なくとも約34個、好ましくは少なくとも約54個の炭素原子を含むカルボン酸（又はそれらの誘導体）、アミンのような炭素含有化合物、

フェノール類やアルコール類のような水酸基をもつ有機化合物及び（又は）塩基性の無機化合物との反応生成物。これらの「カルボン酸系分散剤」は米国特許第1306529及び以下に示す多くの米国特許に記載されている。

3163603	3351552	3541012	3184474	3381022
3542678	3215707	3399141	3542680	3219866
3415750	3567637	3271310	3433744	3574101
3272746	3444170	3576743	3281357	3448048
3630904	3306908	3448049	3632510	3311558
3451933	3632511	3316177	3454607	3697428
3340281	3467668	3725441	3341542	3501405
Re26433	3346493	3522179		

(2) 比較的大きな分子量の脂肪族又は脂環式ハロゲン化物とアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物。これらは「アミン分散剤」として特徴づけることができ、例えば次の米国特許に記載されている。

3275554、3454555、3438757、3665804

(3) 少なくとも約30個の炭素原子を含むアル

キル基を有するアルキルフェノールとアルデヒド（特にホルムアルデヒド）及びアミン（特にポリアルキレンポリアミン）との反応生成物。これは「マンニッヒ分散剤」として特徴づけられ、次に示す米国特許に記載された物質はその例である。

3413347、3725480、3697574、3726882、3725277

(4) カルボン酸系、アミン又はマンニッヒ分散剤を尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換コハク酸無水物、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、リン化合物等の試薬で処理して得られる物質。この種の物質は例の次の米国特許に記載されている。

3036003	3282955	3493520	3639242	3087936
3312619	3502677	3649229	3200107	3366569
3513093	3649659	3216936	3367943	3533945
3658836	3254025	3373111	3539633	3697574
3256185	3403102	3573010	3702757	3278550
3442808	3579450	3703536	3280234	3455831
3591598	3704308	3281428	3455832	3600372
3708522				

(5) デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテル及び大きな分子量のオレフィン等のような脂溶性のモノマー、例えばアミノアルキルアクリレート又はアクリルアミド及びポリ（オキシエチレン）置換アクリレート等のように極性のある置換基を含むモノマーとの共重合体。これらは「重合分散剤」として特徴づけることができ、これらの例は次の米国特許に記載されている。

3329658 3666730 3449250 3687849 3519565  
3702300

極圧添加剤及び腐食及び酸化防止剤は次のようなものに代表される。

(1) 塩化ろうのような塩化脂肪族炭化水素。

(2) 二硫化ベンジル、二硫化ビス（クロロベンジル）、四硫化ジブチル、オレイン酸の硫化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、硫化ジペンテン及び硫化テルペン等の有機硫化物及びポリ硫化物。

(3) 硫化リンとテレピン又はオレイン酸メチルの反応生成物のような、リン硫化炭化水素。

特開平3-192196 (14)

(4) 亜リン酸ブチル、亜リン酸ジヘプチル、亜リン酸ジシクロヘキシル、亜リン酸ベンチルフェニル、亜リン酸ジベンチルフェニル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸ジステアリル、亜リン酸ジメチルナフチル、亜リン酸オレイル4-ベンチルフェニル、亜リン酸ポリプロピレン（分子量500）置換フェニル、亜リン酸ジイソブチル置換フェニル等のような二炭化水素及び三炭化水素亜リン酸エステルを主に含むリンエステル。

(5) ジオクチルチオカルバミン酸亜鉛及びヘプチルフェニルジチオカルバミン酸バリウム等のチオカルバミン酸金属塩。

(6) ジシクロヘキシルホスホロジチオ酸亜鉛、ジオクチルホスホロジチオ酸亜鉛、ジ（ヘプチルフェニル）ホスホロジチオ酸バリウム、ジノニルホスホロジチオ酸カドミウム、及び五硫化リンとイソプロピルアルコール及びn-ヘキシルアルコールの等モル量混合物との反応により生成するホスホロジチオ酸の亜鉛塩等のような、ホスホロジチオ酸の第II族金属塩。

この発明の組成物は、潤滑剤に直接加えることができる。しかしながら、添加物の凝縮物を形成するために、鉱油、ナフサ、ベンゼン、トルエン、又はキシレン等のような本質的に不活性な、通常液体の有機希釈剤で希釈することが好ましい。このような凝縮物は、通常この発明の組成物を約20ないし約90重量%含み、さらに、1又は2以上の上述の他の添加剤を含んでいてもよい。

この発明に従って製造される潤滑剤組成物は、潤滑剤として適わしい粘度を持つ鉱油を1重量%の実施例9で得られた生成物で処理することによって得られる潤滑剤組成物によって代表することができる。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

第1頁の続き

⑥Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
/(C 10 M 159:12		
125:10		
125:22		
137:10	Z	8217-4H
127:02		
159:08)		
C 10 N 10:12		
30:06		
30:10		
40:04		
40:25		8217-4H